

WEST

Generate Collection

Print

L8: Entry 97 of 98

File: DWPI

Aug 15, 1997

DERWENT-ACC-NO: 1997-461724

DERWENT-WEEK: 199743

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Image recording medium for recording processes - in which the polymer resin allows the photochromic material to undergo change in molecular structure when temperature of the polymer resin becomes at least that of the glass transition temperature of the resin

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

FUJI XEROX CO LTD

CODE

XERF

PRIORITY-DATA: 1996JP-0022349 (February 8, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 09211779 A	August 15, 1997		027	G03C001/73

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 09211779A)	February 8, 1996	1996JP-0022349	

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; B41 M 5/30; G03 C 1/73

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09211779A

BASIC-ABSTRACT:

A medium has a photochromic layer comprising a polymer resin matrix and photochromic material contained in the matrix. Only when temperature of the polymer resin becomes equal or higher than the glass transition temperature of the resin, the polymer resin allows the photochromic material to undergo change in molecular structure through irradiation with light, hence the image recording medium can be developed through irradiation with light to the photochromic layer, while keeping temperature of the matrix above its glass transition temperature.

Also claimed is the process for recording image, in which, while keeping temperature of the polymer resin matrix of the image recording medium, claimed above, higher than the glass transition temperature of the resin, the photochromic layer of the recording medium is irradiated with light.

USE - The medium can be utilised to record image through irradiation with light, while keeping temperature of the matrix above the glass-transition temperature of the matrix. The recording and erasing can be repeated. Working examples are given for polystyrene type resin with stilbene type dye (10/1 in wt.) coated on white polyester support, to give dried thickness of 10 μ m.

ADVANTAGE - The recorded information on the medium is stable against exposure to light at room temperature, and by raising the temperature above the glass transition temperature of the medium, erasing and recording can be performed repeatedly.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-211779

(43)公開日 平成9年(1997)8月15日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 C 1/73	5 0 3		G 0 3 C 1/73	5 0 3
B 4 1 M 5/26			B 4 1 M 5/18	1 0 1 A
5/30				1 0 2 Z
			5/26	S

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平8-22349

(22)出願日 平成8年(1996)2月8日

(71)出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社

東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72)発明者 小村 晃雅

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ
クなかい 富士ゼロックス株式会社内

(72)発明者 増田 晃二

神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ
クなかい 富士ゼロックス株式会社内

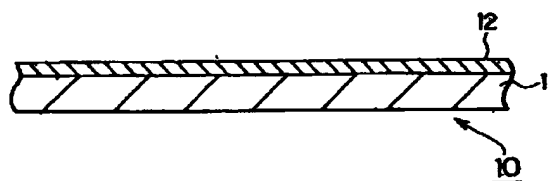
(74)代理人 弁理士 中島 淳 (外4名)

(54)【発明の名称】 画像記録媒体および画像記録方法

(57)【要約】

【課題】 特に、光によって非所望部分が発色したり消色して、記録後の画像の保存安定性が悪いという問題を克服可能な、フォトクロミック層を有する画像記録媒体及び画像記録方法を提供する

【解決手段】 その画像記録媒体10のフォトクロミック層12は、高分子樹脂のマトリックスと、そのマトリックスに含まれるフォトクロミック材料とを有し、高分子樹脂の温度がその樹脂のガラス転移温度以上になったときに始めて、その高分子樹脂は、フォトクロミック材料が光照射によって分子変形するのを許容する。かくして、高分子樹脂のマトリックスの温度をそのガラス転移温度以上に上げつつ、フォトクロミック層を光照射することによって発色(記録)可能である。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 フォトクロミック層を有する画像記録媒体であって、該フォトクロミック層は、高分子樹脂のマトリックスと、そのマトリックスに含まれるフォトクロミック材料とを有し、高分子樹脂の温度がその樹脂のガラス転移温度以上になったときに始めて、その高分子樹脂は、フォトクロミック材料が光照射によって分子変形するのを許容し、かくして、高分子樹脂のマトリックスの温度をそのガラス転移温度以上に上げつつ、フォトクロミック層を光照射することによって発色可能である画像記録媒体。

【請求項2】 画像記録方法であって、請求項1の画像記録媒体の高分子樹脂のマトリックスの温度をその樹脂のガラス転移温度以上に上げつつ、その画像記録媒体のフォトクロミック層を光照射する工程を有する画像記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、フォトクロミック材料を用いた画像記録媒体、およびそれを利用した画像記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子情報機器の情報出力の多くは、本来保存の必要もないのに、プリンタ装置により普通紙に印字される。それは、極めて不経済である。ましてや従来のレーザプリンタ装置のように、高速、高品質の印字性能をもつために、本来は不要なはずの印字に多用され、そのためのメンテナンスも高頻度で生じるというのは非常に無駄が大きい。

【0003】このような問題点の改善を可能とする技術として、フォトクロミック物質（材料）を用いた様々な記録方法が提案されている。

【0004】フォトクロミック物質は、紫外線、短波長可視光線等の照射により発色し、加熱又は可視光線等の照射により消色する「可逆性発消色」を繰り返すことが知られている。その重要な応用の一つとして、該フォトクロミック物質を適当なバインドと共に適当な溶媒に溶解し、この溶液を適当な支持体上に塗布したり、支持体のないフィルム状にしたりしてフォトクロミック記録層を形成し、画像記録媒体とされる。このフォトクロミック記録層に文字、記号、図形等（即ち、画像）の情報を何回も繰り返し記録・消去して使用する方法があり、色々な用途への応用が考えられている。

【0005】このような記録媒体に画像を形成する装置として、例えば特開平5-42766号公報等々に示されているように、支持体上にフォトクロミック材料層を設けた画像形成体と、当該画像形成体の搬送部と、当該画像形成体に画像情報を記録するための光学系とを具備したことを特徴とするものが存在する。これによれば、帯電、現像および転写の工程が不要となり、オゾン発生が

なく、現像剤や転写紙などの消耗品を使用する必要がない光プリンタを提供することが可能となる。

【0006】ところが、上記のフォトクロミック記録層自体については、発色濃度、発色寿命、保存性、繰り返し使用可能回数などの性能改良が遅れているため、未だにほとんど実用化に至っていないのが実情である。例えば、従来においては次のようなフォトクロミック記録層およびその情報記録方法を採用していたため、色々な問題を抱えていた。

【0007】最も一般的な情報記録方法としては、次に示すものが知られている。

【A】 未記録のフォトクロミック記録層に対して、紫外線発生源から文字などが透明に抜かれたネガ原図（または、文字などが着色されたポジ原図）を通して紫外線を照射し、該紫外線の当たった文字などに対応する部分（ポジ原図の場合は文字など以外の部分）を発色させてポジ像を（ポジ原図の場合はネガ像）を記録する方法（特開昭50-73626号公報、特開昭51-21819号公報、特開昭58-37078号公報など）。

【0008】しかしながら、この記録方法【A】は、例えば、以下に示すような問題があった。

【0009】(1) 既存のプリンタなどの情報記録手段を利用することができず、記録内容が異なるたびに、いちいち異なるネガ原図またはポジ原図を用意しなければならなかった。

【0010】(2) フォトクロミック記録層の発色寿命が一般的に数分～数時間と短いため、文字などがすぐに読み取れなくなってしまう。

【0011】(3) フォトクロミック記録層の発色画像の保存性が悪く、例えば、画像として発色後に太陽や強い蛍光灯等の紫外線発生源に当たった場合には、それまで未発色だった部分も発色して既発色部分との明度差がなくなってしまう、同時に、発色している部分は可視光の照射により消色してしまい文字などを読み取れなくなる。要するに、光によって、非所望部分が発色したり消色する。従って、画像記録発色後の保存法に相当注意する必要があった。

【0012】これらの問題に対して、その一部を改善できる方法としては、以下に示すものが知られている。即ち、【B】 未記録のフォトクロミック記録層に対して、印字ヘッドに設けた蛍光体セグメントから文字などを構成する紫外線を照射し、該文字などを発色させてポジ像を記録する方法（特開昭50-16434号公報、特開昭50-16435号公報）、また【C】 未記録のフォトクロミック記録層に対して、紫外線を全面に照射して発色させた後、レーザー光を文字などの形に走査し、該文字などを消去してネガ像を記録する方法（特開昭58-37078号公報、特開昭59-122577号公報、特開平5-42766号公報など）である。

【0013】上記記録方法【B】、【C】によれば、問

題点(1)は改善されるが、問題点(2)、(3)については十分な改善はなされていなかった。

【0014】また、フォトリソミック材料を使用した別の記録方法が知られている。即ち、[D] 未記録のフォトリソミック記録層に熱的に高い安定性を示すジアリールエテン系フォトリソミック材料を用いて、レーザー光を文字などの形に走査しポジ像を記録する方法（特開平5-72681号公報など）、[E] 未記録のフォトリソミック記録層を加熱改質したのち、文字などの形に紫外線を照射することで記録する方法（特開平3-179343号公報など）である。

【0015】記録方法[D]、また記録方法[E]の一部の具体的な形態によれば、(1)、(2)の問題点は改善できる。しかし、それらの方法で使用されているフォトリソミック材料は、消色反応が可視光により進行することから、暗所では安定しているが、太陽光、蛍光灯などで背景部が着色してしまい、そのような光の下での画像の保持が困難であり、(3)の問題の改善には至っていない。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】以上説明したように、フォトリソミック材料を応用した従来の記録媒体及び記録方法は、いずれも、消色反応が可視光線により進行してしまい、太陽光や蛍光灯の下および、複写機等の画像読み取り光源からの光にさらされた時の、画像の安定性に問題があった。

【0017】かくして、本発明の目的は、上記(1)及び(2)の問題を解消できるだけでなく、(3)の問題、即ち、光によって非所望部分が発色したり消色して、記録後の画像の保存安定性が悪いという問題も克服可能な画像記録媒体及び画像記録方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者はフォトリソミック記録層とその情報記録方法の改良について鋭意研究した結果、発消色反応能力が適当な温度を境にして発現・消失するフォトリソミック記録層を想到し、その実現によって上記問題点が著しく改善されることを見出し、本発明に至った。

【0019】すなわち、本発明は、フォトリソミック層を有する画像記録媒体であって、該フォトリソミック層は、高分子樹脂のマトリックスと、そのマトリックスに含まれるフォトリソミック材料とを有し、高分子樹脂の温度がその樹脂のガラス転移温度以上になったときに始めて、その高分子樹脂は、フォトリソミック材料が光照射によって分子変形するのを許容し、かくして、高分子樹脂のマトリックスの温度をそのガラス転移温度以上に上げつつ、フォトリソミック層を光照射することによって発色可能な画像記録媒体である。

【0020】また、本発明の画像記録方法は、上記画像記録媒体の高分子樹脂のマトリックスの温度をその樹脂

のガラス転移温度以上に上げつつ、その画像記録媒体のフォトリソミック層を光照射する工程を有する画像記録方法である。

【0021】一般に、フォトリソミック材料は、光の照射により可逆的な吸収スペクトルの変化を生じる物質であり、このような現象はフォトリソミズムといわれる。そして、光の照射により発色し暗所で消色する現象は正フォトリソミズムと称され、逆に暗所で発色状態にあり、光の照射により消色する現象は逆フォトリソミズムと称される。暗所での変化は、熱力学的に安定な状態への熱戻り反応によるものである。この戻り反応は、最初の変化を起こす光と異なる波長の光の照射によっても可能である。フォトリソミック化合物は、戻り反応が熱で温度を上昇させても起こりにくく、戻り反応のための光照射のみによって起こし得るP(photochemical)型と、戻り反応のための光の照射がなくとも（つまり、発色のための光の照射を遮断すると）、容易に戻り反応が起こるT(thermal)型とに分類される。

20 【0022】本発明では、フォトリソミック材料を分散させる、高分子樹脂のマトリックス（本明細書で高分子マトリックスとも称する）は、ガラス転移温度(T_g)を境にして、内部の自由空間の大きさが変化する（これは、T_gを越えるとマトリックスを構成している高分子化合物の分子鎖の運動が始まるためである）。この現象を利用することにより、フォトリソミック層がT_g以下では、その層を構成する高分子マトリックスが、その中に分散しているフォトリソミック材料の変形を制限し、当該フォトリソミック材料の反応が起こらないように固定している。一方、フォトリソミック層がT_g以上に加熱された状態において初めて、高分子マトリックス内の分子鎖の運動が始まるため、フォトリソミック材料が変形できる空間が生じて、当該材料の分子変形が可能となり、光が照射されると発消色状態に変化する。

30 【0023】このように加熱状態で光照射することにより発色したフォトリソミック材料がP型である場合は、戻り反応を起こす光を当てることなく室温に戻せば発色状態が固定化される。一方、発色したフォトリソミック材料がT型である場合は、発色を起こす光を照射した状態で室温に戻せば発色状態が固定化される。

40 【0024】また消色反応は、フォトリソミック分子がP型である場合は、T_g以上に加熱した状態で戻り反応を起こす光を照射することにより進行する。一方、フォトリソミック分子がT型である場合は、単にT_g以上に加熱するだけで自然消色する。

50 【0025】要するに、どちらも、T_g未満の温度では、光が照射されても、新たに画像は生成せず、また存在する画像は消失しない。従って、太陽光および蛍光灯などの光源の下で、背景部は発色せず画像部は消色しないで、画像が安定し、画像の保存性が著しく向上する。

【0026】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、より詳細に説明する。

【0027】図1は、本発明の画像記録媒体の一実施形態を示す模式断面図である。この画像記録媒体10は、支持体上11に、フォトクロミック層12が設けられている。

【0028】フォトクロミック層12は、高分子樹脂のマトリックスと、その中に分散しているフォトクロミック材料とからなる。

【0029】一般にフォトクロミック材料の光反応の種類は、数多くあるが、代表的な有機フォトクロミック化合物の光反応としては、シス-トランス光異性化反応型（インジゴ類、チオインジゴ類、ヘミチオインジゴ類、スチルベン類、アゾベンゼン類など）、イオン開裂型（スピロピラン類、スピロオキサジン類、クロメン類など）、原子価異性化（環状反応）型（フルギド類、ジアリールエテン類など）、光二量化反応型（アントラセン類など）が知られている。これらの中で、紫外領域及び可視領域の任意の光のうちのいずれかによって発消色反応を起こす際に、反応前に比べて大きな空間体積（変形空間）を必要とするものを、上記フォトクロミック層12のフォトクロミック材料として利用する。特に、シス-トランス光異性化反応型およびイオン開裂型など、分子変形が大きなものほど、好ましく利用可能である。

【0030】具体的には、フォトクロミック材料として、例えばスピロピラン系、フルギド系、オキサジン系、ジアリールエテン系、ジヒドロピレン系、チオインジゴ系、ビビリジン系、アジリジン系、アゾベンゼン系、アントラキノン系、多環芳香族系、サリチリデンア

ニリン系、キサンテン系などを用いることができる。

【0031】マトリックスを構成する高分子樹脂としては、常温ではフォトクロミック化合物の光発消色反応に必要な変形空間より小さい自由空間しかなく、ガラス転移温度（T_g）を越えると自由空間が広がり変形空間より大きくなる高分子化合物、例えばポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル、ポリカーボネート、ポリテトラフルオロエチレン、ポリアクリロニトリル等を利用することができる。

【0032】上記支持体の材質は特に限定されず、紙、ポリエチレンテレフタレート等のプラスチックフィルム、金属箔などを用いることができる。支持体は透明でも、不透明でもよい。

【0033】上に例示されたような本発明の画像記録媒体は、どのように製造してもよいが、例えば、フォトクロミック材料と、高分子樹脂とを用い、それぞれの固相成分が重量比で例えば、1/10となるように混合し、溶媒、例えば、トルエン、メチルケトン、シクロヘキサン又はそれらの混合溶媒に溶解する。この溶液を支持体上に例えばバーコーターなどを用いて塗布し、乾燥して溶

媒成分をほぼ完全に揮発させて、フォトクロミック層を形成し、画像記録媒体の製造を完了する。

【0034】フォトクロミック層の厚みは、通常1μm～100μmとする。本発明の画像記録媒体では、フォトクロミック材料が支持体の少なくとも一方に設けられていればよいが、支持体の両面に設けられていてもよい。また、支持体上に色彩の異なる2種以上のフォトクロミック材料を設ければ、カラー画像を容易に得ることもできる。支持体上に2種以上のフォトクロミック材料

10

を設ける場合、積層構造、混合構造、モザイク状構造などの種々の形態を採用できる。露光用の光の波長を適宜選択することにより、1回だけの露光工程でカラー画像を得ることもできる（当業界において他の記録媒体に対して利用されている所謂1ショットカラープロセス）。

【0035】画像の記録は、本発明の画像記録媒体の高分子樹脂のマトリックスの温度をその樹脂のガラス転移温度以上に上げつつその画像記録媒体のフォトクロミック層を光照射して、実施可能である。

20

【0036】そのための装置は、情報の記録に用いられる光源と、加熱手段とを有し、色々な形態を採りうる。その装置は、更に媒体の搬送手段を備えるのが好ましい。

【0037】上記光源は、フォトクロミック材料への記録波長に応じて適宜選択される。このような光源としては、レーザ、特定波長の光をカットした水銀灯やキセノン灯などを用いることができる。また、長波長域のレーザ装置に二次高調波変換素子を組み合わせて用いることもできる。

30

【0038】あるいは、複数の波長の光を同時に照射することで、発色に必要なエネルギーを付与することもできる。

【0039】また、加熱手段は、熱（赤外線）ビームの走査、面状ヒータ、ヒートロールおよびサーマルヘッドなどを利用できる。

【0040】記録に際して、光を全面に露光し、加熱を像様に局所的に行い、記録を行ってもよいし、全面を加熱し、光を像様に局所的に照射し、記録を行ってもよい（以下に記載する実施例参照）。

40

【0041】画像記録媒体の搬送手段は特に限定されず、例えば、搬送ローラ、回転ドラムを用いることができる。

【0042】このような記録装置は、画像記録媒体にフォトクロミック材料を用いており、従来のカールソンプロセスと異なり、露光による光反応プロセスだけで画像形成ができる。また、記録後の画像記録媒体は情報を消去することにより再利用できる。従って、現像剤や転写紙などの消耗品を使用する必要がない。

【0043】

【実施例】

50

実施例1

図2には、本発明の記録方法を実施するための装置の構成を、模式的に示した。この記録装置21では、その内部に少なくとも画像記録媒体10搬送のための対のローラ24が装置の入口部と、出口部に設けられ、その間に、ガイド板23と、フォトクロミック記録層12に文字などで構成された情報を記録（光発色）させる発色記録用記録ユニット22とが、画像記録媒体10を挟んで設けられている。なお、情報入力装置や電源など説明上とくに必要ないものは省略されている。

【0044】画像記録媒体10は、フォトクロミック材料、例えばスチルベン誘導体と、樹脂マトリックス物、例えばポリスチレン系樹脂を用い、それぞれの固形分が重量比で例えば、1/10となるように混合し、溶媒、トルエン、メチルケトン、シクロヘキサンの混合溶媒に溶解する。この溶液を白色PET支持体上に例えばバーコーターなどを用いて塗布し、乾燥して溶媒成分をほぼ完全に揮発させて、厚さ約10 μ mのフォトクロミック記録層を形成する。このフォトクロミック記録層は無色であり、記録媒体表面は支持体の白色PETの色を呈する。

【0045】図3には、記録ユニット22の一例のより詳しい模式図と、それによる、フォトクロミック記録層12に文字などで構成された情報を記録（光発色）させる工程を示す。記録ユニット22には、紫外光光源31および加熱印字手段32（たとえば、サーマルヘッド）が設けられており、加熱印字手段32は、画像情報出力部33からの信号に応じて、フォトクロミック記録層12を像様に加熱でき、また紫外光光源31は少なくとも加熱されたフォトクロミック記録層12を露光することができるように配置されている。この工程は同時に紫外線の照射を伴うが、加熱すること自体はフォトクロミック記録層12を発色させるものではなく、該フォトクロミック記録層12を紫外線の照射により発色が起こり得る状態にするため、つまり、バインダとして機能する高分子マトリックスをそのガラス転移温度（T_g）以上（高分子樹脂の種類に応じて異なる）として、フォトクロミック材料の分子変形を可能な状態とするものである。

【0046】次に、文字などで構成された情報に対応して加熱された高分子マトリックスがガラス転移温度（T_g）以上の状態で、該加熱領域にフォトクロミック物質が発色反応を起こす波長の光を照射する。光照射に用いる光源としては、水銀灯、キセノン灯などが挙げられる。

【0047】以上のように、画像情報に応じた領域を、高分子樹脂のガラス転移温度以上に加熱および、420nm以下の紫外線の照射を行うことにより、画像情報に応じた発色（青色〜緑色）画像を得ることができる。また、加熱されなかった領域は、紫外線の照射を受けても発色することなく、フォトクロミック記録層は白色のま

までである。

【0048】この発色したフォトクロミック画像記録媒体を、室温で蛍光灯の下に3か月間放置しても、発色画像は目視では画質の変化はみられない。一方、背景部も目視で観察したかぎり白色のままである。

【0049】また、この発色したフォトクロミック画像記録媒体を、再度、図2に示した記録ユニットの下を通過させる。その際、光源からはフォトクロミック記録層に露光することなしに加熱のみを行う。なお、この時の加熱温度は、少なくともフォトクロミック記録層を構成する高分子マトリックスのガラス転移温度（T_g）を超える値である。この処理により、発色部分はすべて消色し、全面が初期の白色記録媒体の状態に戻る。この発色と消色の処理は、初期の画質とほぼ同等な状態で、少なくとも50回繰り返して行うことができる。

実施例2

実施例1と同様な方法により作成した、フォトクロミック記録層12を有する図1に示したような、画像記録媒体を使用する。

20 【0050】図4には、記録ユニット22の他の例のより詳しい模式図と、それによる、フォトクロミック記録層12に文字などで構成された情報を記録（光発色）させる工程を示した。記録ユニット22には、画像状露光手段41（たとえばレーザ装置）および加熱手段42（たとえば、酸化タングステンや酸化スズなどの薄膜からなる透明電極）が設けられており、画像状露光手段41は少なくとも加熱されたフォトクロミック記録層12を、画像情報出力部43からの信号に応じて、像様に露光することができるように配置されている。この工程は同時に紫外線の照射を伴うが、加熱すること自体はフォトクロミック記録層12を発色させるものではなく、該フォトクロミック記録層12を紫外線の照射により発色が起こり得る状態にするため、つまり、高分子マトリックスをそのガラス転移温度（T_g）以上として、フォトクロミック材料の分子変形を可能な状態とするものである。

30 【0051】次に、高分子マトリックスがガラス転移温度（T_g）以上に加熱された状態で、文字などで構成された情報に対応して、該加熱領域にフォトクロミック物質が発色反応を起こす波長の露光を行う。光照射に用いる光源としては、紫外領域のガスレーザ装置、可視領域の半導体レーザや色素レーザに2倍高調波変換素子を組み合わせて紫外領域の波長を発振できるようにしたレーザ装置、紫外領域のエネルギーを付与できるように可視領域の波長を発振できるレーザを複数の組み合わせたレーザ装置などが挙げられる。

40 【0052】以上のように、加熱および画像情報に応じた領域の紫外線の照射を行うことにより、画像情報に応じた発色画像を得ることができる。また、紫外線が照射されなかった領域は、加熱を受けても発色することな

く、フォトクロミック記録層は白色のままである。

【0053】

【発明の効果】以上詳述したように本発明は、加熱状態のときに限り光照射によるフォトクロミック材料の発消色反応が起こる記録層を用いているので、室温で蛍光灯、太陽光などの露光を受けた状態で、発色画像を安定して保持できるという、従来のフォトクロミック材料を利用した記録媒体では、実現不可能な効果を達成できる。

【0054】また、画像が固定化されているので、発色寿命が長い。さらに、既存の記録装置を利用可能であり、ネガ原図やポジ原図が不用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の画像記録媒体の一形態を示す模式図である。

【図2】本発明の画像記録媒体に画像を記録する装置の一形態の模式図である。

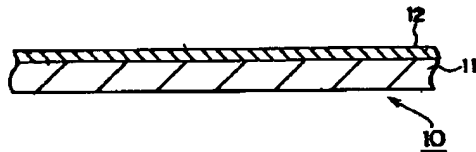
【図3】実施例1で利用した記録装置の一形態の模式図である。

【図4】実施例2で利用した記録装置の一形態の模式図である。

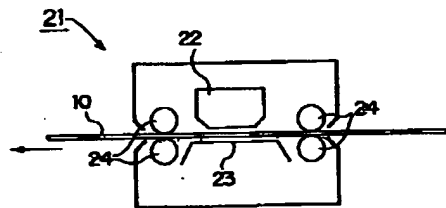
【符号の説明】

- 10 画像記録媒体
- 11 支持体
- 12 フォトクロミック（記録）層
- 21 記録装置
- 22 記録ユニット
- 23 ガイド板
- 24 ローラ

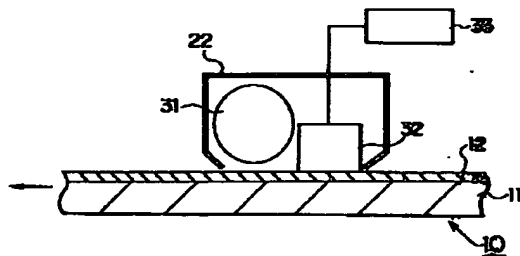
【図1】



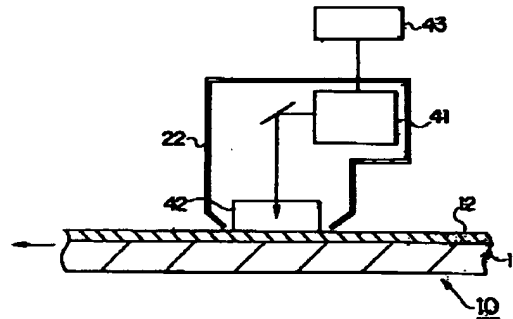
【図2】



【図3】



【図4】



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the image recording medium which used photochromic material, and the image recording method using it.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although many of information outputs of an electronic-intelligence device originally do not have the need for preservation, either, it is printed by printer equipment at a regular paper. It is very uneconomical. Furthermore, like conventional LASER beam printer equipment, since it has a high-speed and quality printing performance, it being used abundantly at printing of unnecessary ****, and also producing the maintenance for it by high frequency originally, has very large futility.

[0003] The various record methods using the photochromic matter (material) as technology which enables an improvement of such a trouble are proposed.

[0004] The photochromic matter colors by irradiation of ultraviolet rays, a short wavelength visible ray, etc., and repeating "decolorization from reversibility" decolorized by irradiation of heating or a visible ray is known. This photochromic matter is dissolved in a suitable solvent with a suitable binder, as one of the important application of the, this solution is applied on a suitable base material, or it is made the shape of a film without a base material, and a photochromic record layer is formed and it considers as an image recording medium. There is the method of repeating repeatedly, and recording and eliminating information (namely, picture), such as a character, a sign, and a figure, and using it for this photochromic record layer, and the application to various uses is considered.

[0005] What is characterized by providing the image formation object which prepared the photochromic material layer on the base material, the conveyance section of the image formation object concerned, and the optical system for recording image information on the image formation object concerned exists as shown in such a record medium as equipment which forms a picture at JP,5-42766,A etc. According to this, the process of electrification, development, and an imprint becomes unnecessary, there is no ozone generating, and it becomes possible to offer the optical printer which does not need to use articles of consumption, such as a developer and a transfer paper.

[0006] However, since performance improvement of coloring concentration, a coloring life, shelf life, the number of times of repeat usable, etc. is behind about the above photochromic record layer itself, the actual condition has yet resulted in utilization hardly. For example, since the following photochromic record layer and its information record method were adopted in the former, it had various problems.

[0007] What is shown below is known as the most general information record method.

[A] Negative original drawing by which the character etc. was transparently extracted from the ultraviolet-rays generation source to the non-recorded photochromic record layer () Or ultraviolet rays are irradiated through positive original drawing which the character etc. was colored. They are the methods (JP,50-73626,A, JP,51-21819,A, JP,58-37078,A, etc.) of making the portion (they being portions other than a character etc. in the case of positive original drawing) corresponding to the character in which these ultraviolet rays hit color, and recording negative image) for a positive image in the case of (positive original drawing.

[0008] However, this record method [A] had a problem as shown below.

[0009] (1) Negative original drawing or positive original drawing which is different one by one whenever it cannot use information record meanses, such as the existing printer, but the contents of record differ had to be prepared.

[0010] (2) Several minutes - several hours and since it is short, it will become impossible for the coloring life of a photochromic record layer to read a character etc. immediately generally.

[0011] (3) The shelf life of the coloring picture of a photochromic record layer is bad, for example, when it hits against ultraviolet-rays generation sources, such as the sun and a powerful fluorescent lamp, after coloring as a picture, decolorize the portion currently colored by irradiation of the light and it becomes impossible to also color the portion which had not been colored till then, to lose a lightness difference with a colored portion, and to read a character etc. simultaneously. In short, by light, a non-wanting portion colors or it decolorizes. Therefore, considerable cautions needed to be carried out at the method of saving after image recording coloring.

[0012] As a way the part is improvable, what is shown below is known to these problems. Namely, [B] The ultraviolet rays which constitute a character etc. from a fluorescent substance segment prepared in the print head are irradiated to a non-recorded photochromic record layer. The method (JP,50-16434,A, JP,50-16435,A) of making color this character etc. and recording a

positive image, and [C] As opposed to a non-recorded photochromic record layer After irradiating the whole surface and making ultraviolet rays color, they are the methods of scanning a laser beam in forms, such as a character, eliminating this character etc., and recording a negative image (JP,58-37078,A, JP,59-122577,A, JP,5-42766,A, etc.).

[0013] According to the above-mentioned record method [B] and [C], it is a trouble (1). It is a trouble (2) although improved. (3) Sufficient improvement was not made if attached.

[0014] Moreover, the another record method which used photochromic material is learned. Namely, [D] The methods of scanning a laser beam in forms, such as a character, and recording a positive image using the diaryl ethene system photochromic material which shows high stability thermally to a non-recorded photochromic record layer, (JP,5-72681,A etc.) [E] After carrying out heating reforming of the non-recorded photochromic record layer, it is the method of recording on forms, such as a character, by irradiating ultraviolet rays (JP,3-179343,A etc.).

[0015] According to a part of concrete gestalten of the record method [D] and the record method [E], it is (1). (2) It seems that a trouble can improve. However, since a decolorization reaction advances by the light, although it is stable in the dark place, a background colors by sunlight, the fluorescent lamp, etc., maintenance of the picture under such a light is difficult, and the photochromic material currently used by those methods is (3). It has not resulted in the improvement in question.

[0016]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As explained above, the decolorization reaction advanced by the visible ray and each of conventional record media adapting photochromic material and record methods had a problem in the stability of a picture when being exposed to light from the picture reading light sources, such as sunlight, and the bottom of a fluorescent lamp, a copying machine.

[0017] In this way, the purpose of this invention is the above (1). And (2) A problem being not only solvable but (3) A non-wanting portion colors by the problem, i.e., light, or it decolorizes, and is in offering the image recording medium and the image recording method of a picture after record that the problem that preservation stability is bad is also conquerable.

[0018]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, this invention person hit on an idea of a manifestation and the photochromic record layer which disappears bordering on temperature with the suitable ***** competence force, as a result of inquiring wholeheartedly about improvement of a photochromic record layer and its information record method, and it found out that the above-mentioned trouble was remarkably improved by the realization, and resulted in this invention.

[0019] this invention is an image recording medium which has a photochromic layer. namely, this photochromic layer It has the matrix of a macromolecule resin, and the photochromic material contained in the matrix. It begins, when the temperature of a macromolecule resin becomes more than the glass transition temperature of the resin. the macromolecule resin It is the image recording medium which can color by carrying out optical irradiation of the photochromic layer, photochromic material permitting carrying out molecule deformation, and raising the temperature of the matrix of a macromolecule resin in this way by optical irradiation, more than the glass transition temperature.

[0020] Moreover, the image recording method of this invention is the image recording method of having the process which carries out optical irradiation of the photochromic layer of the image recording medium, raising the temperature of the matrix of the macromolecule resin of the above-mentioned image recording medium more than the glass transition temperature of the resin.

[0021] Generally, photochromic material is matter which produces change of a reversible absorption spectrum by irradiation of light, and such a phenomenon is called photochromism. And the phenomenon which colors by irradiation of light and is decolorized in a dark place is called right photochromism, and is in a coloring state conversely in a dark place, and the phenomenon decolorized by irradiation of light is called reverse photochromism. Change in a dark place is thermodynamically based on the heat return reaction to a stable state. This return reaction is possible also by irradiation of the light of different wavelength from the light which causes the first change. Even if there is no irradiation of P (photochemical) type which cannot happen easily even if a return reaction raises temperature with heat, and can be started only by optical irradiation for a return reaction, and the light for a return reaction, a photochromic compound will be classified into T (thermal) type with which a return reaction occurs easily, (if it is got blocked and irradiation of the light for coloring is intercepted).

[0022] In this invention, as for the matrix (it is also called a macromolecule matrix on these specifications) of the macromolecule resin which distributes photochromic material, the size of internal free space changes bordering on a glass transition temperature (Tg) (this is for movement of the chain of the high molecular compound which constitutes the matrix to start, when Tg is exceeded). By using this phenomenon, deformation of the photochromic material which the macromolecule matrix in which a photochromic layer constitutes the layer below from Tg is distributing in it is restricted, and it is fixing so that the reaction of the photochromic material concerned may not occur. On the other hand, since movement of the chain within a macromolecule matrix starts for the first time in the state where the photochromic layer was heated more than Tg, the space which can deform photochromic material is generated and molecule deformation of the material concerned becomes possible, and if light is irradiated, it will change to a ***** state.

[0023] Thus, a coloring state is fixed if it returns to a room temperature, without applying the light which causes a return reaction when the photochromic material colored by carrying out optical irradiation in the state of heating is P type. On the other hand, when the colored photochromic material is T type, a coloring state is fixed if it returns to a room temperature where the light which causes coloring is irradiated.

[0024] Moreover, a decolorization reaction advances by irradiating the light which returns in the state where it heated more than

T_g, and causes a reaction, when a photochromic molecule is P type. On the other hand, when a photochromic molecule is T type, natural decolorization is carried out only by heating more than T_g.

[0025] In short, both, at the temperature of under T_g, even if light is irradiated, a picture is not generated and the existing picture does not newly disappear. Therefore, a picture is stabilized and the shelf life of a picture improves remarkably without a background's not coloring but the picture section's decolorizing under the light sources, such as sunlight and a fluorescent lamp.

[0026] [Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained more to a detail.

[0027] Drawing 1 is the type section view showing 1 operation gestalt of the image recording medium of this invention. As for this image recording medium 10, the photochromic layer 12 is formed in base material top 11.

[0028] The photochromic layer 12 consists of a matrix of a macromolecule resin, and photochromic material currently distributed in it.

[0029] Generally, although there are many kinds of photoreaction of photochromic material, as photoreaction of a typical organic photochromic compound, SHISU-transformer photoisomerization reaction types, such as indigo, thioindigoes, hemi thioindigoes, stilbenes, and azobenzenes, ion cleavage types, such as SUPIRO pyrans, SUPIRO oxazine, and chromenes, valence isomerization (annular reaction) types, such as fulgides and diaryl ethenes, and photodimerization types (anthracene etc.) are known. In these, in case a ***** reaction is caused by either of the arbitrary light of an ultraviolet region and a visible region, what needs a big spatial body product (deformation space) compared with reaction before is used as a photochromic material of the above-mentioned photochromic layer 12. Especially, a SHISU-transformer photoisomerization reaction type, an ion cleavage type, etc. can also use ** with big molecule deformation preferably a forge fire.

[0030] Specifically, for example, a SUPIRO pyran system, a fulgide system, an oxazine system, a diaryl ethene system, a dihydropyrene system, a thioindigo system, a bipyridine system, an aziridine system, an azobenzene system, an anthraquinone system, a polycyclic aromatic system, a salicylidene aniline system, a xanthene system, etc. can be used as a photochromic material.

[0031] As a macromolecule resin which constitutes a matrix, in ordinary temperature, there is only free space smaller than deformation space required for the decolorization reaction from light of a photochromic compound, and if a glass transition temperature (T_g) is exceeded, the high molecular compound which free space spreads and becomes larger than deformation space, for example, a polystyrene system resin, a polyvinyl chloride, a polycarbonate, a polytetrafluoroethylene, a polyacrylonitrile, etc. can be used.

[0032] Especially the quality of the material of the above-mentioned base material is not limited, but can use plastic film, such as paper and a polyethylene terephthalate, a metallic foil, etc. Even when a base material is transparent and it is opaque, it is good.

[0033] Although the image recording medium of this invention which was illustrated above may be manufactured how, for example, it mixes using photochromic material and a macromolecule resin, so that each solid content may become 1/10 by the weight ratio, and it dissolves in a solvent, for example, toluene, a methyl ketone, cyclohexanes, or those mixed solvents. On a base material, for example, a bar coating machine etc. is used, and this solution is applied, is dried, a solvent component is volatilized nearly completely, a photochromic layer is formed, and manufacture of an image recording medium is completed.

[0034] Thickness of a photochromic layer is usually set to 1 micrometer - 100 micrometers. By the image recording medium of this invention, although photochromic material should just be prepared at least in one side of a base material, it may be prepared in both sides of a base material. Moreover, if two or more sorts of photochromic material from which color differs is prepared on a base material, a color picture can also be obtained easily. When preparing two or more sorts of photochromic material on a base material, various gestalten, such as a laminated structure, mixed structure, and mosaic-like structure, can be adopted. By choosing the wavelength of the light for exposure suitably, a color picture can also be obtained at 1 time of an exposure process (the so-called one-shot color process used to other record media in this industry).

[0035] Raising the temperature of the matrix of the macromolecule resin of the image recording medium of this invention more than the glass transition temperature of the resin, optical irradiation can be carried out and record of a picture can carry out the photochromic layer of the image recording medium.

[0036] Equipment for that has the light source used for informational record, and a heating means, and can take various gestalten. As for the equipment, it is desirable to have the conveyance means of a medium further.

[0037] The above-mentioned light source is suitably chosen according to the record wavelength to photochromic material. As such the light source, laser, a mercury-vapor lamp, a xenon LGT which cut the light of specific wavelength, etc. can be used. Moreover, it can also use for the laser equipment of a long wavelength region combining a secondary higher-harmonic sensing element.

[0038] Or energy required for coloring can also be given by irradiating the light of two or more' wavelength simultaneously.

[0039] Moreover, a heating means can use a scan, a field-like heater, a heat roll, a thermal head, etc. of a heat (infrared radiation) beam.

[0040] record -- facing -- light -- the whole surface -- exposing -- heating -- an image -- like -- local -- carrying out -- record -- you may carry out -- the whole surface -- heating -- light -- an image -- you may record by irradiating locally like (refer to the example indicated below)

[0041] Especially the conveyance means of an image recording medium is not limited, for example, can use a conveyance roller and a rotating drum.

[0042] Such a recording device uses photochromic material for the image recording medium, and, unlike the conventional Carlsson process, image formation is possible only in the photoreaction process by exposure. Moreover, the image recording

medium after record is reusable by eliminating information. Therefore, it is not necessary to use articles of consumption, such as a developer and a transfer paper.

[0043]

[Example]

The composition of the equipment for enforcing the record method of this invention was typically shown in example 1 drawing 2. In this recording device 21, a pair of roller 24 for image recording medium 10 conveyance is formed in the interior at least at the entrance section and the outlet section of equipment, and the guide plate 23 and the record unit 22 for coloring record on which the information constituted in written form etc. by the photochromic record layer 12 is made to record (optical coloring) are formed on both sides of the image recording medium 10 in the meantime. In addition, especially the unnecessary thing is omitted on [, such as an information input unit and a power supply,] explanation.

[0044] Using a resin matrix object, for example, a polystyrene system resin, it mixes with photochromic material, for example, a stilbene derivative, so that each solid content may become 1/10 by the weight ratio, and the image recording medium 10 dissolves in the mixed solvent of a solvent, toluene, a methyl ketone, and a cyclohexane. On a white PET base material, for example, a bar coating machine etc. is used, and this solution is applied, is dried, a solvent component is volatilized nearly completely, and a photochromic record layer with a thickness of about 10 micrometers is formed. This photochromic record layer is colorlessness and a record intermediation body surface presents the color of white PET of a base material.

[0045] The process on which the information constituted in written form etc. by the photochromic record layer 12 by it is made to record (optical coloring) is indicated to be the more detailed ** type view of an example of the record unit 22 to drawing 3. the ultraviolet radiation light source 31 and the heating printing means 32 (for example, thermal head) prepare in the record unit 22 -- having -- **** -- the heating printing means 32 -- the signal from the image information output section 33 -- responding -- the photochromic record layer 12 -- an image -- it can heat like, and the ultraviolet radiation light source 31 is arranged so that the photochromic record layer 12 heated at least can be exposed Although this process is simultaneously accompanied by irradiation of ultraviolet rays, in order that heating itself may not make the photochromic record layer 12 color and it may change this photochromic record layer 12 into the state where coloring may take place by irradiation of ultraviolet rays that is, it is a making [as more than the glass transition temperature (Tg) (it differs according to the kind of macromolecule resin) / into a possible state]-for macromolecule matrix which functions as binder-molecule deformation of photochromic material thing.

[0046] Next, the macromolecule matrix heated corresponding to the information constituted in written form etc. irradiates the light of wavelength from which the photochromic matter starts a coloring reaction to this heating field in the state more than a glass transition temperature (Tg). A mercury-vapor lamp, a xenon LGT, etc. are mentioned as the light source used for optical irradiation.

[0047] As mentioned above, the coloring (blue - green) picture according to image information can be acquired by irradiating heating and ultraviolet rays 420nm or less to the field according to image information more than the glass transition temperature of a macromolecule resin. Moreover, a photochromic record layer is still white, without coloring it, even if the field which was not heated receives irradiation of ultraviolet rays.

[0048] Even if it leaves this photochromic image recording medium that colored for three months under a fluorescent lamp at a room temperature, visually, change of quality of image is not seen for a coloring picture. On the other hand, as long as the background was also observed visually, it is still white.

[0049] Moreover, the bottom of the record unit which showed this photochromic image recording medium that colored again to drawing 2 is passed. From the light source, it only heats in that case, without exposing in a photochromic record layer. In addition, the heating temperature at this time is a value exceeding the glass transition temperature (Tg) of the macromolecule matrix which constitutes a photochromic record layer at least. By this processing, all coloring portions are decolorized and the whole surface returns to the state of an early white record medium. Processing of this coloring and decolorization is in a state almost equivalent to early quality of image, and can be performed repeatedly at least 50 times.

The image recording medium created by the same method as example 2 example 1 as shown in drawing 1 which has the photochromic record layer 12 is used.

[0050] The process on which the information constituted in written form etc. by the photochromic record layer 12 by it is made to record (optical coloring) was indicated to be the more detailed ** type view of other examples of the record unit 22 to drawing 4. the photochromic record layer 12 in which the picture-like exposure means 41 (for example, laser equipment) and the heating means 42 (for example, transparent electrode which consists of thin films, such as a tungstic oxide and tin oxide) are formed in the record unit 22, and the picture-like exposure means 41 was heated at least -- the signal from the image information output section 43 -- responding -- an image -- it is arranged so that it can expose like Although this process is simultaneously accompanied by irradiation of ultraviolet rays, heating itself is the thing of ** which is not made to color the photochromic record layer 12, and makes molecule deformation of photochromic material a possible state by carrying out a macromolecule matrix to more than the glass transition temperature (Tg) in order to change this photochromic record layer 12 into the state where coloring may take place by irradiation of ultraviolet rays that is,.

[0051] Next, wavelength from which the photochromic matter starts a coloring reaction to this heating field corresponding to the information constituted in written form etc. where a macromolecule matrix is heated more than a glass transition temperature (Tg) is exposed. As the light source used for optical irradiation, the gas laser equipment of an ultraviolet region, the laser equipment which enabled it to oscillate the wavelength of an ultraviolet region combining a double-precision higher-harmonic sensing element to the semiconductor laser and dye laser of a visible region, the laser equipment with which plurality combined the laser which can oscillate the wavelength of a visible region so that the energy of an ultraviolet region can be given are

mentioned.

[0052] As mentioned above, the coloring picture according to image information can be acquired by irradiating the ultraviolet rays of the field according to heating and image information. Moreover, a photochromic record layer is still white, without coloring it, even if the field where ultraviolet rays were not irradiated receives heating.

[0053]

[Effect of the Invention] As having explained in full detail above, it is in the state which received exposure of a fluorescent lamp, sunlight, etc. at a room temperature since the record layer in which this invention is restricted in a heating state and the ***** reaction of the photochromic material by optical irradiation occurs was used, and an unrealizable effect can attain in the record medium using the conventional photochromic material that it is stabilized and a coloring picture can hold.

[0054] Moreover, since the picture is fixed, a coloring life is long. Furthermore, the existing recording device can be used and negative original drawing and positive original drawing are unnecessary.

[Translation done.]